

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2004079592
PUBLICATION DATE : 11-03-04

APPLICATION DATE : 12-08-02
APPLICATION NUMBER : 2002234312

APPLICANT : ASAHI KASEI CORP;

INVENTOR : HANABATAKE HIROYUKI;

INT.CL. : H01L 21/312 H01L 21/768

TITLE : INTERLAYER INSULATING THIN FILM

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an interlayer insulating porous silica zeolite thin film having high mechanical strength by enhancing breakdown voltage at a stable low dielectric constant.

SOLUTION: In an interlayer insulating manufacturing application composition, a molar ratio of silica zeolite particles obtained to polycodensate four-functional alkoxysilane expressed in $\text{Si}(\text{OR}^2)_4$ under presence of an organic amine and a silica precursor obtaining an alkoxylane having at least one univalent organic group as a main raw material is controlled in a specific range. A metal impurity in the composition containing an organic solvent is controlled in a specific range or less. In the porous silica zeolite thin film, a degree of silica crystallinity is in a specific range, and the content of the univalent organic group to an Si element in the film is in a specific range.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-79592
(P2004-79592A)

(43) 公開日 平成16年3月11日(2004.3.11)

(51) Int. Cl.⁷H01L 21/312
H01L 21/788

F I

H01L 21/312
H01L 21/90C
Q

テーマコード(参考)

5FO33
5FO58

審査請求 未請求 請求項の数 10 O.L. (全 22 頁)

(21) 出願番号
(22) 出願日特願2002-234312 (P2002-234312)
平成14年8月12日 (2002.8.12)

(71) 出願人 000000033
旭化成株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(74) 代理人 100103436
弁理士 武井 英夫

(74) 代理人 100068238
弁理士 清水 猛

(74) 代理人 100095902
弁理士 伊藤 機

(74) 代理人 100108693
弁理士 鳴井 義夫

(72) 発明者 王 正宝
静岡県富士市駒島2番地の1 旭化成株式
会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】層間絶縁用薄膜

(57) 【要約】

【課題】安定な低誘電率でブレークダウン電圧が高く、高機械的強度を有する層間絶縁用の多孔性シリカセオライト薄膜を提供する。

【解決手段】Si (OR²)₄で表される4官能性アルコキシランを、有機アミンの存在下にて重縮合反応させて得られるシリカセオライト微粒子と、少なくとも1個の一価の有機基を有するアルコキシランを主原料として得られるシリカ前駆体とのモル比が特定範囲に制御され、かつ有機溶媒を含む組成物中の金属不純物量も特定範囲以下に制御されたことを特徴とする層間絶縁膜製造用塗布組成物、およびシリカ結晶化度が特定の範囲であり、かつ膜中のSi元素に対する1価の有機基の含有量が特定の範囲にあることを特徴とする多孔性シリカセオライト薄膜。

【選択図】 なし

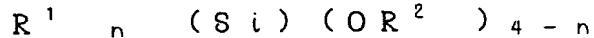
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 下記一般式(1)で表される、 $n = 0$ のアルコキシランから選ばれる少なくとも1種のアルコキシランから得られる、粒子径が 1 nm 以上 100 nm 以下のシリカゼオライト粒子と、

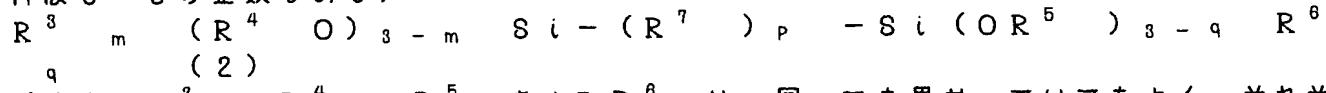
(B) 下記一般式(1)及び/又は一般式(2)で表されるアルコキシランおよびその加水分解物、重縮合物から選ばれる少なくとも1種以上の化合物を含有するシリカ前駆体と、

水とを含む組成物であって、かつ Fe、Na、K、Ti、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、W、Bi から選ばれる金属の含有量の総和が 1 ppm 以下であることを特徴とする層間絶縁膜製造用塗布組成物。



(1)

(式中、 R^1 、 R^2 は同一でも異なっていてもよく、それぞれ1価の有機基を表し、 n は $0 \sim 3$ の整数である)



(2)

(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、同一でも異なっていてもよく、それぞれ1価の有機基を示し、 m および q は、同一でも異なっていてもよく、 $0 \sim 2$ の数を示し、 R^7 は酸素原子又は $-(CH_2)_r-$ で表される基を示し、 r は $1 \sim 6$ を、 p は 0 または 1 を示す。)

【請求項 2】

組成物中の成分(A)と成分(B)の重量比(A/B)が、 0.5 以上であることを特徴とする請求項1に記載の層間絶縁膜製造用塗布組成物。

【請求項 3】

組成物中の成分(B)における Si 元素の総モル数($\times 1$)に対する1価の有機基の総モル数($\times 2$)の比、 $\times 2 / \times 1$ が、 0.015 以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の層間絶縁膜製造用塗布組成物。

【請求項 4】

更に (C) 有機溶媒、
を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の層間絶縁膜製造用塗布組成物。

【請求項 5】

更に (D) 有機ポリマー、
を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の層間絶縁膜製造用塗布組成物。

【請求項 6】

組成物中に含有される Si 元素の総モル数($\times 8$)に対する水のモル数($\times 4$)の比、 $\times 4 / \times 8$ が 0.1 以上 2.0 以下であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の層間絶縁膜製造用塗布組成物。

【請求項 7】

シリカ結晶化度が 0.2 以上 0.8 以下であり、膜中の Si 元素の総モル数($\times 5$)に対する1価の有機基の総モル数($\times 6$)の比、 $\times 6 / \times 5$ が 0.01 以上 1 以下であることを特徴とする層間絶縁用の多孔性シリカゼオライト薄膜。

【請求項 8】

請求項1～6のいずれかに記載の層間絶縁膜製造用塗布組成物を基板上に塗布した後に、乾燥および熱処理により塗布液を固化させて得たことを特徴とする請求項7に記載の層間絶縁用の多孔性シリカゼオライト薄膜。

【請求項 9】

請求項7または8に記載の多孔性シリカゼオライト薄膜を用いることを特徴とする配線構

10

20

30

40

50

造体。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の配線構造体を包含してなる半導体素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、薄膜の比誘電率が十分に低く、かつブレークダウン電圧も高く、さらに機械的強度が極めて高く、CMP (化学機械研磨) 耐性が十分な層間絶縁膜を提供することが可能な塗布組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

LSI をはじめとする半導体素子の多層配線構造体用の層間絶縁膜素材としては、従来密なシリカ膜が一般的に用いられてきた。しかし近年、LSI の配線密度は微細化の一途をたどっており、これに伴って基板上の隣接する配線間の距離が狭まっている。このとき、絶縁体の誘電率が高いと配線間の静電容量が増大し、その結果配線を通じて伝達される電気信号の遅延が顕著となるため、問題となっている。このような問題を解決するため、多層配線構造体用の層間絶縁膜の素材として、誘電率のより低い物質が強く求められている。

【0003】

一方、配線材料として、従来のアルミニウムに代わって、より低抵抗な銅が使われはじめ、それに伴い配線工程が変更になった。その結果、銅配線化工程の一部で半導体素子の表面を平坦化する CMP (化学機械研磨) 工程において、層間絶縁膜にはその工程に十分に耐えるだけの機械強度が要求されるようになった。

低誘電率絶縁膜に関して有機・無機の多くの材料が開発されつつある。比誘電率 (k) として 2.5 以下を得るためにには多孔質性を取り入れることが必須であり、さらに純有機材料に対して珪素系結合を含有した方が機械的・熱的強度を得やすいことから、多孔質有機シリカが有望な素材として注目されている。しかし、現段階では、比誘電率が 2.8 近辺でそのヤングモジュラスが 6 GPa を超えるような多孔性薄膜を得るのは困難な状況である。

【0004】

低誘電率の薄膜材料としては、一例としてテトラプロピルアンモニウムハイドロオキサイドの存在下に、4 官能性のアルコキシランを縮合して得られるシリカセオライトからなる組成物を用いて、低誘電率と高ヤングモジュラスを兼備する薄膜を得る方法 (Adv. Mater. 2001, 13, No. 10, 746 ページおよび Adv. Mater. 2001, 13, No. 19, 1463 ページ) が提案されているが、得られた材料が親水性で比誘電率が経時的に上昇してしまうので、疎水化の後処理が必要ではあるが、後処理が十分でない場合が多く、比誘電率が安定しないという問題があった。さらにテトラプロピルアンモニウムハイドロオキサイドに含まれる K や Na はじめ Fe や Zn などによって (これは該化合物の合成段階に混入する)、該薄膜を用いて作成された配線構造体に通電したときの該薄膜部でのブレークダウン電圧 (薄膜中を電流が流れはじめる最大電圧) が低くなってしまい、層間絶縁膜としての機能が十分でなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のシリカセオライトからなる薄膜の高ヤングモジュラスを損なうことなしに、比誘電率が低くてかつブレークダウン電圧が高く、さらに機械的強度が高く、半導体素子の銅配線工程における CMP 工程に十分耐えるヤングモジュラスを有する多孔性シリカセオライト薄膜製造用の塗布組成物を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記の問題点を解決すべく、銳意検討を重ねた結果、 $Si(O\text{R}^2)_4$ で表される 4

10

20

30

40

50

官能性アルコキシランを有機アミンの存在下にて重縮合反応させて得られるセオライト合成液から分離される所定の大きさ範囲のシリカセオライト微粒子と、有機基を有するアルコキシランを含むアルコキシラン類を主原料として得られるシリカ前駆体とのモル比を特定範囲に制御し、かつ水を含む組成物中の所定の金属不純物の総含量を1PPm以下に制御した塗布組成物から得られる、シリカ結晶化度が0.2以上0.8以下である多孔性シリカセオライト薄膜が、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成した。

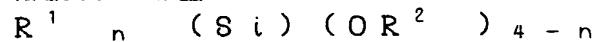
【0007】

すなわち、本発明は、

1. (A) 下記一般式(1)で表される、 $n=0$ のアルコキシランから選ばれる少なくとも1種のアルコキシランから得られる、粒子径が1nm以上100nm以下のシリカセオライト粒子と、
10

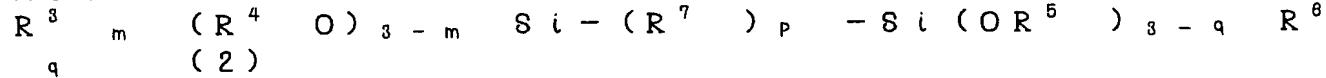
(B) 下記一般式(1)及び/又は一般式(2)で表されるアルコキシランおよびその加水分解物、重縮合物から選ばれる少なくとも1種以上の化合物を含有するシリカ前駆体と、

水とを含む組成物であって、かつFe、Na、K、Ti、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、W、Biから選ばれる金属含有量の総和が1PPm以下であることを特徴とする層間絶縁膜製造用塗布組成物、



(1)

(式中、 R^1 、 R^2 は同一でも異なっていてもよく、それぞれ1価の有機基を表し、 n は0~8の整数である)



(2)

(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、同一でも異なっていてもよく、それぞれ1価の有機基を示し、 m および q は、同一でも異なっていてもよく、0~2の数を示し、 R^7 は酸素原子又は $-(CH_2)_r-$ で表される基を示し、 r は1~6を、 p は0または1を示す。)

【0008】

2. 組成物中の成分(A)と成分(B)の重量比(A/B)が、0.5以上であることを特徴とする1に記載の層間絶縁膜製造用塗布組成物、
20

3. 組成物中の成分(B)におけるSi元素の総モル数($\times 1$)に対する1価の有機基の総モル数($\times 2$)の比、 $\times 2/\times 1$ が、0.015以上であることを特徴とする1または2に記載の層間絶縁膜製造用塗布組成物、

4. 更に(C)有機溶媒、を含有することを特徴とする1~3のいずれかに記載の層間絶縁膜製造用塗布組成物、

5. 更に(D)有機ポリマー、を含有することを特徴とする1~4のいずれかに記載の層間絶縁膜製造用塗布組成物、

【0009】

6. 組成物中に含有されるSi元素の総モル数($\times 3$)に対する水のモル数($\times 4$)の比、 $\times 4/\times 3$ が2以上20以下であることを特徴とする1~5のいずれかに記載の層間絶縁膜製造用塗布組成物、
40

7. シリカ結晶化度が0.2以上0.8以下であり、膜中のSi元素の総モル数($\times 5$)に対する1価の有機基の総モル数($\times 6$)の比、 $\times 6/\times 5$ が0.01以上1以下であることを特徴とする層間絶縁用の多孔性シリカセオライト薄膜、

8. 1~6のいずれかに記載の層間絶縁膜製造用塗布組成物を基板上に塗布した後に、乾燥および熱処理により塗布液を固化させて得られることを特徴とする7に記載の層間絶縁用の多孔性シリカセオライト薄膜、

9. 7または8に記載の多孔性シリカセオライト薄膜を用いることを特徴とする配線構造体、

10. 9に記載の配線構造体を包含してなる半導体素子、
50

から成る。

【0010】

本発明の上記およびその他の諸目的、諸特性ならびに諸利益は、以下に述べる詳細な説明の記載から明らかになる。

まず、本発明の層間絶縁膜用塗布組成物について説明する。

本発明の層間絶縁用塗布組成物は、(A)シリカセオライト微粒子と(B)シリカ前駆体原料と水から成るが、成分(A)におけるシリカセオライト微粒子は珪素原子上に有機基をもたない、一般式(1)において $n=0$ で表される4官能性のアルコキシラン(以下、セオライト用アルコキシランとする)を重縮合させてシリカセオライト結晶性微粒子(シリカライトのようなMFⅠ結晶型のハイシリカセオライトの微粒子を指す)にまで成長させたものと言う。

ここで、特に本発明のシリカ原料の表現について、本発明において先記した一般式(1)で表されるアルコキシランにおいて、 $Si-(OR^2)_4$ を4官能性のアルコキシランと言い、一般式(1)で $n=1$ の場合、即ち $R^1-Si-(OR^2)_3$ を3官能性のアルコキシラン、 $n=2$ の場合、即ち $R^1_2-Si-(OR^2)_2$ を2官能性のアルコキシラン、 $n=3$ の場合、即ち $R^1_3-Si-(OR^2)$ を1官能性のアルコキシランとする。

【0011】

さらに、一般式(2)で表されるアルコキシランにおいて、たとえば $m=9=1$ で $R^3-(R^4-O)_2-Si-(R^7)P-Si-(OR^5)_2-R^6$ の化合物を4官能性のアルコキシラン、 $m=0$ 、 $q=1$ または $m=1$ 、 $q=0$ で、 $(R^4-O)_3-Si-(R^7)P-Si-(OR^5)_2-R^6$ の化合物を5官能性のアルコキシラン、 $m=9=0$ で $(R^4-O)_3-Si-(R^7)P-Si-(OR^5)_3$ の化合物を6官能性のアルコキシランとし、一般式(2)で $m=9=2$ 、すなわち $R^3_2-(R^4-O)Si-(R^7)P-Si-(OR^5)_2-R^6$ を2官能性のアルコキシラン、 $m=2$ 、 $q=1$ または $m=1$ 、 $q=2$ で、 $R^3_2-(R^4-O)Si-(R^7)P-Si-(OR^5)_2-R^6$ の化合物を8官能性のアルコキシランとする。

【0012】

本発明の成分(A)の原料である4官能性のアルコキシランとして、具体的にはテトラメトキシラン、テトラエトキシラン、テトラ(ニアロボキシ)シラン、テトラ(イニアロボキシ)シラン、テトラ(ニアブトキシ)シラン、テトラ-sec-アブトキシラン、テトラ-tert-アブトキシラン、テトラメトキシラン、テトラエトキシラン、テトラ-ニアロボキシラン、テトラ-iSO-アロボキシラン、テトラ-ニアブトキシラン、テトラ-sec-アブトキシラン、テトラ-tert-アブトキシランなどが用いられる。

シリカセオライト微粒子の粒子径は通常1nm~100nm、より好ましくは3nm~80nmであり、特に好ましくは5nm~50nmである。粒子径が100nmを超えると、薄膜強度が低下するので好ましくない。なお、塗布液中に含まれるシリカセオライトの粒子径は動的光散乱法によって得られる平均粒子径を意味する。

【0013】

本発明では上記のシリカセオライトの原料として用いるアルコキシラン以外に、成分(B)として、一般式(1)及び/又は(2)で表される珪素原子に少なくとも1個の1価の有機基を有するアルコキシランを含有するシリカ前駆体が通常(一般式(1)で $n=0$ は通常使用しないので)用いられる。以下にさらに詳しく説明する。

まず一般式(1)で表されるアルコキシランのうち、3官能性のアルコキシランが挙げられる。具体的にはトリメトキシラン、トリエトキシラン、メチルトリメトキシラン、メチルトリエトキシラン、エチルトリメトキシラン、エチルトリエトキシラン、アロビルトリメトキシラン、アロビルトリエトキシラン、イソアチルトリエトキシラン、シクロヘキシルトリメトキシラン、フェニルトリメトキシラン、フェニルトリエトキシラン、ビニルトリメトキシラン、ビニルトリエトキシラン、アリルト

リメトキシシラン、

【0014】

アリルトリエトキシシラン、メチルトリーニ-アロポキシシラン、メチルトリ-*i*SO-アロポキシシラン、メチルトリーニ-ブトキシシラン、メチルトリ-*sec*-ブトキシシラン、メチルトリ-*tert*-ブトキシシラン、エチルトリーニ-アロポキシシラン、エチルトリ-*i*SO-アロポキシシラン、エチルトリーニ-ブトキシシラン、エチルトリ-*sec*-ブトキシシラン、エチルトリ-*tert*-ブトキシシラン、*n*-アロビルトリ-アロポキシシラン、*n*-アロビルトリ-*i*SO-アロポキシシラン、*n*-アロビルトリ-アロポキシシラン、*n*-アロビルトリ-*tert*-アロポキシシラン、*i*-アロビルトリメトキシシラン、*i*-アロビルトリエトキシシラン、*i*-アロビルトリ-アロポキシシラン、*i*-アロビルトリ-*i*SO-アロポキシシラン、*i*-アロビルトリ-アロポキシシラン、*i*-アロビルトリ-*sec*-ブトキシシラン、*i*-アロビルトリ-*tert*-ブトキシシラン、*n*-ブチルトリメトキシシラン、*n*-ブチルトリエトキシシラン、*n*-ブチルトリ-アロポキシシラン、*n*-ブチルトリ-*i*SO-アロポキシシラン、*n*-ブチルトリ-アロポキシシラン、*n*-ブチルトリ-*sec*-ブトキシシラン、*n*-ブチルトリ-*tert*-ブトキシシラン、*n*-ブチルトリメトキシシラン、*n*-ブチルトリエトキシシラン、*n*-ブチルトリ-アロポキシシラン、*n*-ブチルトリ-*i*SO-アロポキシシラン、*n*-ブチルトリ-アロポキシシラン、*n*-ブチルトリ-*sec*-ブトキシシラン、

【0015】

n-ブチルトリ-*tert*-ブトキシシラン、*n*-ブチルトリフェノキシシラン、*sec*-ブチルトリメトキシシラン、*sec*-ブチルトリー-*i*SO-アロポキシシラン、*sec*-ブチルトリー-*i*SO-アロポキシシラン、*sec*-ブチルトリー-*sec*-ブトキシシラン、*sec*-ブチルトリー-*tert*-ブトキシシラン、セアブチルトリメトキシシラン、セアブチルトリエトキシシラン、セアブチルトリ-アロポキシシラン、セアブチルトリ-*i*SO-アロポキシシラン、セアブチルトリ-*sec*-ブトキシシラン、セアブチルトリ-*tert*-ブトキシシラン、セアブチルトリメトキシシラン、セアブチルトリエトキシシラン、セアブチルトリ-アロポキシシラン、セアブチルトリ-*i*SO-アロポキシシラン、セアブチルトリ-*sec*-ブトキシシラン、セアブチルトリ-*tert*-ブトキシシラン、フェニルトリ-*n*-アロポキシシラン、フェニルトリ-*i*SO-アロポキシシラン、フェニルトリ-*sec*-ブトキシシラン、フェニルトリ-*tert*-ブトキシシランなどが挙げられる。アルコキシシラン類の部分加水分解物を原料としてもよい。

【0016】

次に一般式(1)の2官能性のアルコキシシランの具体的な例として、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジ(*n*-アロポキシ)シラン、ジメチルジ(*i*-アロポキシ)シラン、ジメチルジ(*n*-ブトキシ)シラン、ジメチルジ(*sec*-ブトキシ)シラン、ジメチルジ(*tert*-ブトキシシラン)、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジ(*n*-アロポキシ)シラン、ジエチルジ(*n*-ブトキシ)シラン、ジエチルジ(*sec*-ブトキシ)シラン、ジエチルジ(*tert*-ブトキシシラン)、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジ(*n*-アロポキシ)シラン、ジフェニルジ(*n*-ブトキシ)シラン、ジフェニルジ(*sec*-ブトキシ)シラン、ジフェニルジ(*tert*-ブトキシシラン)、

【0017】

メチルエチルジメトキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン、メチルエチルジ(*n*-アロポキシ)シラン、メチルエチルジ(*i*-アロポキシ)シラン、メチルエチルジ(*n*-ブトキシ)シラン、メチルエチルジ(*sec*-ブトキシ)シラン、メチルエチルジ(*tert*-セブトキシシラン)、メチルアロビルジメトキシシラン、メチルアロビルジエトキシシラン、メチルアロビルジ(*n*-アロポキシ)シラン、メチルアロビルジ(*n*-ブトキシ)シラン、メチルアロビルジ(*sec*-ブトキシ)シラン、メチルアロビルジ(*tert*-セブトキシシラン)、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、メチルフェニルジ(*n*-アロポキシ)シラン、メチルフェニルジ(*i*-アロポキシ)シラン、メチルフェニルジ(*n*-ブトキシ)シラン、メチルフェニルジ(*sec*-ブトキシ)シラン、メチルフェニルジ(*tert*-セブトキシシラン)、

アトキシシラン)、エチルフェニルジメトキシシラン、エチルフェニルジエトキシシラン、エチルフェニルジ(*n*-アロポキシ)シラン、エチルフェニルジ(*i*-アロポキシ)シラン、エチルフェニルジ(*n*-ブトキシ)シラン、エチルフェニルジ(*sec*-ブトキシ)シラン、エチルフェニルジ(*tert*-ブトキシシラン)、などのケイ素原子上に2個のアルキル基またはアリール基が結合したアルキルシランなどがあげられる。

【0018】

また、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、メチルビニルジ(*n*-アロポキシ)シラン、メチルビニルジ(*i*-アロポキシ)シラン、メチルビニルジ(*n*-ブトキシ)シラン、メチルビニルジ(*sec*-ブトキシ)シラン、メチルビニルジ(*tert*-ブトキシシラン)、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン、ジビニルジ(*n*-アロポキシ)シラン、ジビニルジ(*i*-アロポキシ)シラン、ジビニルジ(*n*-ブトキシ)シラン、ジビニルジ(*sec*-ブトキシ)シラン、ジビニルジ(*tert*-ブトキシシラン)、などケイ素原子上に1ないし2個のビニル基が結合したアルキルシランなども好適である。

【0019】

一般式(1)で表される1官能性のアルコキシシランの具体例として、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチル(*n*-アロポキシ)シラン、トリメチル(*i*-アロポキシ)シラン、トリメチル(*n*-ブトキシ)シラン、トリメチル(*sec*-ブトキシ)シラン、トリメチル(*tert*-ブトキシシラン)、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリエチル(*n*-アロポキシ)シラン、トリエチル(*n*-ブトキシ)シラン、トリエチル(*sec*-ブトキシ)シラン、トリエチル(*tert*-ブトキシシラン)、トリアロピルメトキシシラン、トリアロピルエトキシシラン、トリアロピル(*n*-アロポキシ)シラン、トリアロピル(*n*-ブトキシ)シラン、トリアロピル(*sec*-ブトキシ)シラン、トリアロピル(*tert*-ブトキシシラン)、

【0020】

トリフェニルメトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、トリフェニル(*n*-アロポキシ)シラン、トリフェニル(*i*-アロポキシ)シラン、トリフェニル(*n*-ブトキシ)シラン、トリフェニル(*sec*-ブトキシ)シラン、トリフェニル(*tert*-ブトキシシラン)、メチルジエチルメトキシシラン、メチルジエチルエトキシシラン、メチルジエチル(*n*-アロポキシ)シラン、メチルジエチル(*i*-アロポキシ)シラン、メチルジエチル(*n*-ブトキシ)シラン、メチルジエチル(*sec*-ブトキシ)シラン、メチルジエチル(*tert*-ブトキシシラン)、メチルジアロピルメトキシシラン、メチルジアロピルエトキシシラン、メチルジアロピル(*n*-アロポキシ)シラン、メチルジアロピル(*n*-ブトキシ)シラン、メチルジアロピル(*sec*-ブトキシ)シラン、メチルジアロピル(*tert*-ブトキシシラン)、メチルジフェニルメトキシシラン、メチルジフェニルエトキシシラン、メチルジフェニル(*n*-アロポキシ)シラン、メチルジフェニル(*i*-アロポキシ)シラン、メチルジフェニル(*n*-ブトキシ)シラン、メチルジフェニル(*sec*-ブトキシ)シラン、メチルジフェニル(*tert*-ブトキシシラン)、エチルジメチルメトキシシラン、エチルジメチルエトキシシラン、エチルジメチル(*n*-アロポキシ)シラン、エチルジメチル(*i*-アロポキシ)シラン、エチルジメチル(*n*-ブトキシ)シラン、エチルジメチル(*sec*-ブトキシ)シラン、エチルジメチル(*tert*-ブトキシシラン)、エチルジアロピルエトキシシラン、エチルジアロピル(*n*-アロポキシ)シラン、エチルジアロピル(*n*-ブトキシ)シラン、エチルジアロピル(*sec*-ブトキシ)シラン、エチルジアロピル(*tert*-ブトキシシラン)、エチルジフェニルメトキシシラン、

【0021】

エチルジフェニルエトキシシラン、エチルジフェニル(*n*-アロポキシ)シラン、エチルジフェニル(*i*-アロポキシ)シラン、エチルジフェニル(*n*-ブトキシ)シラン、エチルジフェニル(*sec*-ブトキシ)シラン、エチルジフェニル(*tert*-ブトキシシラン)、

10

20

30

40

50

ルジフェニル (sec-ブトキシ) シラン、エチルジフェニル (tert-ブトキシシラン) 、アロビルジメチルメトキシシラン、アロビルジメチルエトキシシラン、アロビルジメチル (n-アロボキシ) シラン、アロビルジメチル (i-アロボキシ) シラン、アロビルジメチル (n-ブトキシ) シラン、アロビルジメチル (sec-ブトキシ) シラン、アロビルジメチル (tert-ブトキシシラン) 、アロビルジエチルメトキシシラン、アロビルジエチルエトキシシラン、アロビルジエチル (n-アロボキシ) シラン、アロビルジエチル (i-アロボキシ) シラン、アロビルジエチル (n-ブトキシ) シラン、

【0022】

アロビルジエチル (sec-ブトキシ) シラン、アロビルジエチル (tert-ブトキシシラン) 、アロビルジフェニルメトキシシラン、アロビルジフェニルエトキシシラン、アロビルジフェニル (n-アロボキシ) シラン、アロビルジフェニル (i-アロボキシ) シラン、アロビルジフェニル (n-ブトキシ) シラン、アロビルジフェニル (sec-ブトキシ) シラン、アロビルジフェニル (tert-ブトキシシラン) フェニルジメチルメトキシシラン、フェニルジメチルエトキシシラン、フェニルジメチル (n-アロボキシ) シラン、フェニルジメチル (n-ブトキシ) シラン、フェニルジメチル (i-アロボキシ) シラン、フェニルジメチル (tert-ブトキシシラン) 、フェニルジエチルメトキシシラン、フェニルジエチルエトキシシラン、フェニルジエチル (n-アロボキシ) シラン、フェニルジエチル (n-ブトキシ) シラン、フェニルジエチル (i-アロボキシ) シラン、フェニルジエチル (tert-ブトキシシラン) 、フェニルジアロビルエトキシシラン、フェニルジアロビル (n-アロボキシ) シラン、フェニルジアロビル (i-アロボキシ) シラン、フェニルジアロビル (tert-ブトキシ) シラン、フェニルジアロビル (sec-ブトキシ) シラン、フェニルジアロビル (tert-ブトキシシラン) などが挙げられる。

【0023】

また、ケイ素原子上に1～3個のビニル基が結合したアルキルシランなども好適である。具体的には、トリビニルメトキシシラン、トリビニルエトキシシラン、トリビニル (n-アロボキシ) シラン、トリビニル (i-アロボキシ) シラン、トリビニル (n-ブトキシ) シラン、トリビニル (sec-ブトキシ) シラン、トリビニル (tert-ブトキシシラン) 、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルジメチル (n-アロボキシ) シラン、ビニルジメチル (i-アロボキシ) シラン、ビニルジメチル (n-ブトキシ) シラン、ビニルジメチル (sec-ブトキシ) シラン、ビニルジメチル (tert-ブトキシシラン) 、ビニルジエチルメトキシシラン、ビニルジエチルエトキシシラン、ビニルジエチル (n-アロボキシ) シラン、ビニルジエチル (i-アロボキシ) シラン、ビニルジエチル (n-ブトキシ) シラン、ビニルジエチル (sec-ブトキシ) シラン、ビニルジエチル (tert-ブトキシシラン) 、ビニルジアロビルメトキシシラン、ビニルジアロビルエトキシシラン、ビニルジアロビル (n-アロボキシ) シラン、ビニルジアロビル (i-アロボキシ) シラン、ビニルジアロビル (tert-ブトキシ) シラン、ビニルジアロビル (sec-ブトキシ) シラン、ビニルジアロビル (tert-ブトキシシラン) などが挙げられる。

【0024】

前述したような一般式(1)におけるn=0の4官能性のアルコキシシランを、本発明のシリカ前駆体の原料として用いてもよい。

また、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、エチルジメトキシシラン、エチルジエトキシシラン、アロビルジメトキシシラン、アロビルジエトキシシラン、フェニルジメトキシシラン、フェニルジエトキシシランなどのケイ素原子に直接水素原子が結合したものも用いることができる。

【0025】

次に本発明のシリカ前駆体の製造に用いることができる一般式(2)で表されるアルコキシシラン等は、その出発原料であるアルコキシシランが6、5、4、3および2官能性の

10

20

30

40

50

ものである。

一般式(2)で表されるアルコキシシランのうち、 R^7 が- $(CH_2)_p-$ の化合物で6官能性のアルコキシランの例としては、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、ビス(トリフェノキシシリル)メタン、ビス(トリメトキシシリル)エタン、ビス(トリエトキシシリル)エタン、ビス(トリフェノキシシリル)エタン、1,3-ビス(トリメトキシシリル)プロパン、1,3-ビス(トリエトキシシリル)プロパン、1,3-ビス(トリフェノキシシリル)プロパン、1,4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1,4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼンなどが挙げられる。

【0026】

5官能性のアルコキシシランとしては、1-(ジメトキシメチルシリル)-1-(トリメトキシシリル)メタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-1-(トリエトキシシリル)メタン、1-(ジ-*n*-アロボキシメチルシリル)-1-(トリ-*n*-アロボキシシリル)メタン、1-(ジ-*i*-アロボキシメチルシリル)-1-(トリ-*i*-アロボキシシリル)メタン、1-(ジ-*n*-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-*n*-ブトキシシリル)メタン、1-(ジ-*sec*-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-*sec*-ブトキシシリル)メタン、1-(ジ-*t*-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-*t*-ブトキシシリル)メタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-2-(トリメトキシシリル)エタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-2-(トリエトキシシリル)エタン、1-(ジ-*n*-アロボキシメチルシリル)-2-(トリ-*n*-アロボキシシリル)エタン、1-(ジ-*i*-アロボキシメチルシリル)-2-(トリ-*i*-アロボキシシリル)エタン、1-(ジ-*n*-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-*n*-ブトキシシリル)エタン、1-(ジ-*sec*-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-*sec*-ブトキシシリル)エタン、1-(ジ-*t*-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-*t*-ブトキシシリル)エタンなどが挙げられる。

【0027】

4官能性のアルコキシシランの例としては、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジメトキシフェニルシリル)メタン、ビス(ジエトキシフェニルシリル)メタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、ビス(ジエトキシフェニルシリル)エタン、1,3-ビス(ジメトキシメチルシリル)プロパン、1,3-ビス(ジエトキシメチルシリル)プロパン、1,3-ビス(ジメトキシフェニルシリル)プロパン、1,3-ビス(ジエトキシフェニルシリル)プロパンなどが挙げられる。

【0028】

3官能性のアルコキシシランとして、1-(ジメトキシメチルシリル)-1-(メトキシジメチルシリル)メタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-1-(エトキシジメチルシリル)メタン、1-(ジ-*n*-アロボキシメチルシリル)-1-(*n*-アロボキシジメチルシリル)メタン、1-(ジ-*i*-アロボキシメチルシリル)-1-(*i*-アロボキシジメチルシリル)メタン、1-(ジ-*n*-ブトキシメチルシリル)-1-(*n*-ブトキシジメチルシリル)メタン、1-(ジ-*sec*-ブトキシメチルシリル)-1-(*sec*-ブトキシジメチルシリル)メタン、1-(ジ-*t*-ブトキシジメチルシリル)メタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-2-(メトキシジメチルシリル)エタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-2-(エトキシジメチルシリル)エタン、1-(ジ-*n*-アロボキシメチルシリル)-2-(*n*-アロボキシジメチルシリル)エタン、1-(ジ-*i*-アロボキシメチルシリル)-2-(*i*-アロボキシジメチルシリル)エタン、1-(ジ-*n*-ブトキシメチルシリル)-2-(*n*-ブトキシジメチルシリル)エタン、1-(ジ-*sec*-ブトキシメチルシリル)-2-(*sec*-ブトキシジメチルシリル)エタン、1-(ジ-*t*-ブトキシジメチルシリル)エタン、1-(ジ-*n*-アロボキシメチルシリル)-2-(*t*-ブトキシジメチルシリル)エタンなどが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0029】

2官能性のアルコキシシランの具体例として、ビス(メトキシジメチルシリル)メタン、ビス(エトキシジメチルシリル)メタン、ビス(メトキシジフェニルシリル)メタン、ビス(エトキシジフェニルシリル)メタン、ビス(メトキシジメチルシリル)エタン、ビス(メトキシジフェニルシリル)エタン、ビス(エトキシジフェニルシリル)エタン、1,3-ビス(メトキシジメチルシリル)プロパン、1,3-ビス(エトキシジメチルシリル)プロパン、1,3-ビス(メトキシジフェニルシリル)プロパン、1,3-ビス(エトキシジフェニルシリル)プロパンなどが挙げられる。

【0030】

一般式(2)でR⁷が酸素原子の化合物で6官能性のアルコキシシランとしては、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、ヘキサフェノキシジシロキサン、1,1,1,3,3-ペンタメトキシ-3-メチルジシロキサン、5官能性のアルコキシシランとして1,1,1,3,3-ペンタエトキシ-3-メチルジシロキサン、1,1,1,3,3-ペンタエトキシ-3-フェニルジシロキサン、4官能性のアルコキシシランとして1,1,3,3-テトラメトキシ-1,3-ジメチルジシロキサン、1,1,3,3-テトラエトキシ-1,3-ジメチルジシロキサン、1,1,3,3-テトラエトキシ-1,3-ジフェニルジシロキサン、2官能性のアルコキシシランとして1,1,3-トリメトキシ-1,3,3-トリメチルジシロキサン、1,1,3-トリエトキシ-1,3,3-トリメチルジシロキサン、1,1,3-トリフェニルジシロキサン、1,1,3-トリエトキシ-1,3,3-トリメチルジシロキサン、1,1,3-トリエトキシ-1,3,3-トリフェニルジシロキサン、1,1,3-トリエトキシ-1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,1,3-ジエトキシ-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,1,3-ジエトキシ-1,1,3,3-テトラフェニルジシロキサン、1,1,3-ジエトキシ-1,1,3,3-テトラエトキシ-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,1,3-ジエトキシ-1,1,3,3-テトラフェニルジシロキサン、1,1,3-ジエトキシ-1,1,3,3-テトラエトキシ-1,1,3,3-テトラフェニルジシロキサンなどを挙げることができる。

【0031】

一般式(2)で、Pが0の化合物で6,5,4,3および2官能性のアルコキシシランの具体例としては、6官能性のアルコキシシランの具体例としてヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、ヘキサフェニキシジシラン、5官能性のアルコキシシランの具体例として1,1,1,2,2-ペンタメトキシ-2-メチルジシラン、1,1,1,2,2-ペンタエトキシ-2-フェニルジシラン、1,1,1,2,2-ペンタエトキシ-2-フェニルジシラン、4官能性のアルコキシシランの具体例として1,1,2,2-テトラメトキシ-1,2-ジメチルジシラン、1,1,2,2-テトラエトキシ-1,2-ジメチルジシラン、1,1,2,2-テトラメトキシ-1,2-ジフェニルジシラン、3官能性のアルコキシシランの具体例として1,1,2-トリメトキシ-1,2,2-トリエトキシ-1,2-ジエトキシ-1,2,2-テトラメチルジシラン、1,1,2-トリエトキシ-1,2,2-テトラフェニルジシラン、2官能性のアルコキシシランの具体例として1,2-ジメトキシ-1,1,2,2-テトラメチルジシラン、1,2-ジエトキシ-1,1,2,2-テトラフェニルジシラン、1,2-ジメトキシ-1,1,2,2-テトラエトキシ-1,1,2,2-トリメチルジシラン、1,2-ジエトキシ-1,1,2,2-トリエトキシ-1,1,2-トリメチルジシラン、1,2-ジエトキシ-1,1,2,2-トリフェニルジシラン、2官能性のアルコキシシランの具体例として1,2-ジメトキシ-1,1,2,2-テトラメチルジシラン、1,2-ジエトキシ-1,1,2,2-テトラフェニルジシラン、1,2-ジメトキシ-1,1,2,2-テトラエトキシ-1,1,2,2-トリメチルジシラン、1,2-ジエトキシ-1,1,2,2-トリエトキシ-1,1,2-トリメチルジシラン、1,2-ジエトキシ-1,1,2,2-トリフェニルジシラン、2官能性のアルコキシシランの具体例として1,2-ジメトキシ-1,1,2,2-テトラメチルジシラン、1,2-ジエトキシ-1,1,2,2-テトラフェニルジシラン、1,2-ジメトキシ-1,1,2,2-テトラエトキシ-1,1,2,2-トリメチルジシラン、1,2-ジエトキシ-1,1,2,2-トリエトキシ-1,1,2-トリメチルジシラン、1,2-ジエトキシ-1,1,2,2-トリフェニルジシランなどを挙げることができる。

【0032】

さらに、ビス(エトキシジメチルシリル)メタン、ビス(エトキシジフェニルシリル)メ

10

20

30

40

タン、ビス(エトキシジメチルシリル)エタン、ビス(エトキシジフェニルシリル)エタン、1, 3-ビス(エトキシジメチルシリル)アロパン、1, 3-ビス(エトキシジフェニルシリル)アロパン、3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシランなどを用いることもできる。

【0033】

本発明の塗布組成物は、上述した2種類の原料(成分(A)および(B))に水を必須成分として用い製造されるが、これらの中の原料の合成時に触媒などとして使われるFe、Na、K、Ti、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、W、Biのような元素を含む金属化合物が、原料段階で精製されずにそのまま残存してしまうと、結果的に該塗布組成物にもこれらの金属化合物が不純物として含有される場合が多い。これらの金属の存在状態は、イオンの状態の他に単体固体あるいは化合物を形成し固体状態として存在しているもののすべてを含む。このような金属不純物が含まれると、最終物である多孔性薄膜中で、これらの金属が電気伝導体として作用するために、リーク電流が大きくなり、すなわちブレークダウン電圧が著しく低下し、絶縁薄膜本来の機能が失われてしまう。本発明では、塗布組成物中のFe、Na、K、Ti、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、W、Biの金属不純物量は1PPm以下に制御される。これらの金属の含有量が1PPmを超えると、先述したようにブレークダウン電圧が低下してしまう。より好ましい金属の含有量は0.5PPm以下、さらに好ましくは0.1PPm以下である。これらの金属元素の含有量はICP-MASS法により評価する。

【0034】

本発明は、さらに成分(A)と成分(B)の重量比(A/B)が、0.5以上であることを特徴とする層間絶縁膜製造用塗布組成物である。該重量比(A/B)は、より好ましくは0.65以上100以下、さらに好ましくは1以上10以下であるとより好適に本発明の塗布組成物を得ることができる。本発明において高強度の絶縁膜を提供できるのは、高弾性率を有する成分(A)の高結晶シリカセオライト成分の寄与が高いと考えられるので、該重量比(A/B)が0.5よりも小さいと十分な強度の絶縁膜が得られず望ましくない。塗布組成物中の成分(A)と成分(B)の重量比は、塗布液を乾燥、熱処理(400℃以上での硬化が望ましい)して得られる固体に対してJ. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982, 1413に記載されているIRによるセオライト結晶化度の評価結果から見積もることができる。

【0035】

次に、本発明では、組成物中の成分(B)におけるSi元素の総モル数(×1)に対する1価の有機基の総モル数(×2)の比、×2/×1が、0.015以上であることによって、層間絶縁膜の製造により適した適度な疎水性を持った塗布組成物を提供することができる。1価の有機基を有した成分(B)の具体例は前述の通りである。本発明において1価の有機基(例えばメチル基などの)を適度に導入するのが好ましい理由は、疎水性である有機基を導入することにより本発明で得られる層間絶縁膜の疎水性を高め、吸湿等に伴う絶縁性の低下を防ぐことにある。×2/×1は、好ましくは0.1以上、さらに好ましくは0.5以上であれば、本発明の好適な層間絶縁膜を提供することができるので望ましい。×2/×1は、塗布組成物を乾燥、熱処理(400℃以上での硬化が望ましい)して得られる固体に対して、元素分析法によるC/Si重量比から評価することができる。

【0036】

また本発明は、塗布組成物中に、有機溶媒(C)を適量含有することにより、塗布溶液の貯蔵安定性、塗布性能および薄膜性能をより向上させることができる。有機溶媒の種類としては水に溶解するアルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒およびエステル系溶媒が好ましい。

具体的には、エタノール、n-アロバノール、i-アロバノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、セブタノール、n-ペンタノール、i-ペンタノー

10

20

30

40

50

ル、2-メチルブタノール、sec-ペントノール、セベントノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルペントノール、sec-ヘキサノール、2-エチルブタノール、アロビレンクリコールモノメチルエーテル、アロビレンクリコールモノエチルエーテル、アロビレンクリコールモノプロピルエーテル、アロビレンクリコールモノブチルエーテル、

【0037】

アセトン、メチルエチルケトン、メチル-*n*-アロビルケトン、メチル-*n*-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-*i*-ブチルケトン、メチル-*n*-ペントルケトン、エチル-*n*-ブチルケトン、メチル-*n*-ヘキシルケトン、ジ-*i*-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサン、2-ヘキサン、メチルシクロヘキサン、2、4-ペントンジオン、アセトニルアセトン、アセトフェノン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N、N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N、N-ジエチルアセトアミド、N-メチルアロビオンアミド、N-メチルビロリドン、N-ホルミルモルホリン、N-ホルミルビペリジン、

【0038】

N-ホルミルビロリジン、N-アセチルモルホリン、N-アセチルビペリジン、N-アセチルビロリジンジエチルカーボネート、炭酸エチレン、炭酸アロビレン、炭酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、*γ*-アブチロラクトン、*γ*-バレロラクトン、酢酸-*n*-アロビル、酢酸-*i*-アロビル、酢酸-*n*-ブチル、酢酸-*i*-ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸-*n*-ペントル、酢酸sec-ペントル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペントル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸-*n*-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレンクリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレンクリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレンクリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレンクリコールモノエチルエーテル、酢酸アロビレンクリコールモノエチルエーテル、酢酸アロビレンクリコールモノメチルエーテル、酢酸アロビレンクリコールモノエチルエーテル、酢酸アロビレンクリコールモノブチルエーテルなどが挙げられる。

【0039】

上記の有機溶媒(C)は後述するように成分(B)のアルコキシランの加水分解、縮合反応前後に全量加えていてもよいし、少量ずつ添加してもよい。

有機溶媒(C)の組成物に占める量は、特に限定される訳ではないが、70重量%以下、好ましくは10重量%以上50重量%以下、さらに好ましくは20重量%以上45重量%以下の範囲にあると成膜性に優れた本発明の塗布組成物を提供することができる。70重量%を超えると塗布時に均一な塗膜を形成しなくなるので好ましくない。

【0040】

さらに、本発明においては、(D)有機ポリマーを塗布組成物中に適量含んでいると、本発明で得られる層間絶縁用の多孔性シリカセオライト薄膜の膜構造を制御でき、条件によつては好適な多孔性シリカセオライト薄膜を得ることができる。すなわち、本発明では以上のようにして得られる塗布組成物を塗布液として用い、その中のシリカ前駆体を硬化させることによって、比誘電率の十分に低い多孔性シリカセオライト薄膜を得ることができるが、さらに比誘電率を下げるために、後述するようにシリカセオライト含有シリカ前駆体が硬化する過程または硬化後に、多孔薄膜中に空孔を形成し、該膜の屈折率を低下させる作用をするような有機ポリマー(D)を用いることができる。

【0041】

有機ポリマー(D)の主鎖骨格構造は特別限定されることはないが、具体例として、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアンハイドライド、ポリアミド、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリロニトリル、ポリオレフィン、ポリジエン、ポリビニルエーテル

10

20

30

40

50

、ポリビニルケトン、ポリビニルアミド、ポリビニルアミン、ポリビニルエステル、ポリビニルアルコール、ポリハロケン化ビニル、ポリハロケン化ビニリデン、ポリスチレン、ポリシロキサン、ポリスルフィド、ポリスルホン、ポリイミン、ポリイミド、セルロース、およびこれらの誘導体を主なる構成成分とするポリマーが挙げられる。

【0042】

上記のポリマーの中でも好適に用いられるものは、シリカ前駆体およびシリカとの相溶性に優れるだけでなく、水や有機溶媒による抽出によって除去されて、多孔性シリカセオライト薄膜に容易に変換する、脂肪族ポリエーテル、脂肪族ポリエステル、脂肪族ポリカーボネート、脂肪族ポリアンハイドライドを主なる構成成分とするのもポリマーである。

また、直鎖状または分岐状の2元以上のプロックコポリマーで、プロック部が炭素数1～8の直鎖状および環状のオキシアルキレン基を繰り返し単位とする有機ポリマーも好適に用いることができる。具体的なプロックコポリマーとしては、ポリエレンゲリコールポリアロビレンゲリコール、ポリエレンゲリコールポリアロビレンゲリコールのようない2元プロックコポリマー、さらにポリエレンゲリコールポリアロビレンゲリコールポリエレンゲリコール、ポリアロビレンゲリコールポリエレンゲリコールポリアロビレンゲリコール、ポリエレンゲリコールポリアロビレンゲリコールポリエレンゲリコールなどの直鎖状の3元プロックコポリマーのようないポリエーテルプロックコポリマーが挙げられる。

【0043】

さらに、グリセロール、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ベンチトール、ペントース、ヘキシトール、ヘキソース、ヘプトースなどに代表される糖鎖に含まれるヒドロキシル基のうちの少なくとも3つとポリマー鎖が結合した構造、及び／又はヒドロキシル酸に含まれるヒドロキシル基とカルボキシル基のうち少なくとも3つがプロックコポリマー鎖が結合した構造であることが好ましい。具体的には分岐状のグリセロールポリエレンゲリコールポリアロビレンゲリコール、エリスリトールポリエレンゲリコールポリアロビレンゲリコールポリエレンゲリコールなどが含まれる。

【0044】

さらに本発明では、脂肪族高級アルコールにアルキレンオキサイドを付加重合させた直鎖状の高級脂肪族／アルキレンオキサイドプロックコポリマーも使用することが可能である。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシプロピレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシプロピレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシプロピレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシプロピレンステアリルエーテルなどが挙げられる。

【0045】

以上の有機ポリマーの末端基は特に限定されないが、水酸基はじめ、直鎖状および環状のアルキルエーテル基、アルキルエステル基、アルキルアミド基、アルキルカーボネート基、ウレタン基およびトリアルキルシリル基変性された基であることが好ましい。

これらのポリマーの構成単位であるモノマーどうしの共重合体や、その他の任意のモノマーとの共重合体を用いてもよい。また有機ポリマーは1種類でも2種類以上を併用してもよい。

上記ポリマーは単独であっても、複数のポリマーの混合であってもよい。またポリマーの主鎖は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記以外の任意の繰り返し単位を有するポリマー鎖を含んでいてもよい。

【0046】

本発明における有機ポリマーの添加量は、成分(A)におけるシリカセオライト微粒子重量と成分(B)のアルコキシラン類の仕込み全量が加水分解および縮合反応したと仮定して得られるシロキサン重量の総和の1重量部に対し0.01～10重量部、好ましくは0.05～5重量部、さらに好ましくは0.5～3重量部である。有機ポリマーの添加量が0.01重量部より少ないと薄膜の屈折率が低くならず、また10重量部よりも多くても

10

20

30

40

50

、十分な機械強度を有する多孔性シリカが得られず、実用性に乏しい。

尚、アルコキシランの仕込み全量が加水分解および縮合反応したと仮定して得られるシロキサンとは、一般式(1)、(2)の SiOR^2 基、 SiOR^4 基または SiOR^5 基が100%加水分解されて SiOH になり、さらに100%縮合してシロキサン構造になったものと言う。

【0047】

さらに、本発明では、組成物中に含有される Si 元素の総モル数($\times 8$)に対する水のモル数($\times 4$)の比、 $\times 4 / \times 8$ が0.1以上2.0以下であるとより安定性に優れた塗布組成物を得ることができる。より好適には5以上18以下の範囲にあるとよい。 $\times 4 / \times 8$ が0.1より低いと成分(B)の加水分解反応が完結し難くなり、2.0以上であれば、条件によっては塗布時の安定性が低下する。 $\times 4 / \times 8$ は、ガスクロマトグラフィー法による塗布組成物中の水含量の評価と塗布組成物の乾燥、熱処理(400°C以上での硬化が望ましい)後の重量変化と元素分析の結果から算出される Si 含量とから算出する。

10

【0048】

本発明では、上述した添加成分以外にも、得られる多孔質シリカ薄膜を改質するために、低屈折率の性能を損なわない範囲で、ビニル基、(メタ)アクリロイル基、エポキシ基を有するアルコキシラン、特に熱及び/又は電子線等の活線エネルギー照射で容易に重合しうる(メタ)アクリロイル基、エポキシ基を有するアルコキシランを用いても構わない。

20

特に(メタ)アクリレート基を有する場合は、本発明の組成物に、アゾ系やペーオキサイド系等のラジカル重合開始剤を、またはアセトフェノン類、ベンゾフェノン類や、光増感剤として、ケタール類、アントラキノン類などの光ラジカル重合開始剤を添加しておく。活線エネルギー照射処理を行う場合は、塗布後の熱硬化処理の前に、同時に、及び/又は、後に、電子線照射または紫外線照射を行う。場合によっては系内の酸素を窒素等の不活性ガスと置換して行う。

20

【0049】

また、エポキシ基を有する場合は、重合開始剤としては、本発明の硬化触媒を用いることができる。そのためエポキシ基を有する場合は、保存安定性の面で、硬化触媒を塗布直前に添加することが好ましく、2種以上の溶液を混合して塗布できる塗布設備を用いることが望ましい。

30

その他、所望であれば、たとえばコロイド状シリカや界面活性剤などの成分を添加してもよいし、感光性付与のための光触媒発生剤、基板との密着性を高めるための密着性向上剤、長期保存のための安定剤など任意の添加物を、本発明の趣旨を損なわない範囲で本発明の塗布組成物に添加することも可能である。

【0050】

次に本発明の塗布組成物の製造方法について説明する。

本発明の塗布組成物は、成分(A)を製造する工程と成分(A)、成分(B)およびその他の成分とを混合し、分散させる工程とから成る。

40

まず成分(A)を製造する方法について説明する。

本発明のシリカセオライト微粒子は、一般式(1)の $\text{Si}(\text{OR})_4$ で表される4官能性のアルコキシランを以下の有機アミンと水及び/又は有機溶媒との存在下に加水分解、縮合反応させて得られる。

シリカセオライト微粒子を構成するアルコキシランは、該セオライト用アルコキシランと、以下に説明するシリカセオライト結晶化調整剤としての有機アミン、水及び/又は有機溶媒とからなる混合物に反応前に全量添加して良いし、一部ずつ段階的に添加してもよい。

【0051】

シリカセオライト結晶化調整剤である有機アミンの具体例としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラアチルアンモニウムヒドロキシド、アンモニアなどを挙げるこ

50

とができる。その中にテトラアロヒルアンモニウムヒドロキシドが特に好ましい。有機アミンの添加量はアルコキシラン1モルに対して0.01~5モル、好ましくは0.1~2モル、より好ましくは0.2~0.6モルである。この塩基性化合物量が0.01モル未満または5モルを超えると、シリカセオライトが生成しないので好ましくない。

【0052】

アルコキシランの加水分解に必要な水は液体のまま、あるいはアルコール等の水溶液として加えるのが一般的であるが、水蒸気の形で加えてもかまわない。水の添加を急激に行うと、アルコキシランの種類によっては加水分解と縮合が速すぎて沈殿を生じる場合があるため、水の添加に充分な時間をかけることが好ましい。従って液体で添加する場合アルコキシランが均一に水と接するようにアルコールなどの溶媒を共存させたり、低温で添加するなどの手法を単独または組み合わせて用いることが好ましい。

【0053】

水の添加量は原料として仕込み量のアルコキシラン基1モル当たり、0.1モル~5.0モルの範囲が好ましく、より好ましくは1~2.0モルである。水の添加量がこの範囲にあると、以下の反応が円滑に進行するので好ましい。

シリカセオライト微粒子を得るために反応温度は、0~150℃、好ましくは20~150℃、より好ましくは20~100℃である。0℃よりも低いとシリカセオライト微粒子の結晶化と加水分解の進行が十分でないし、逆に150℃を超えると反応が急激に進行すぎて、シリカセオライト微粒子が100nm以上になる可能性が高いため、好ましくない。

反応時間は、反応温度にもよるが通常1時間~10日、好ましくは4時間~10日、より好ましくは1日~5日である。

以上のシリカセオライト製造条件では、通常シリカセオライト微粒子以外に微粒子状にまで成長しないシリカセオライトはじめ、未反応のアルコキシランを含むその部分加水分解物や部分縮合物などが含まれるので、これらの混合物からシリカセオライト微粒子を分離する必要がある。

【0054】

シリカセオライト微粒子を分離する方法は、たとえば遠心分離法、溶解度分別法、物理ふるい法などが挙げられるが、これらの中で、操作の簡便性、微粒子の収率を考慮すると遠心分離法がもっとも好ましい。

遠心分離の操作はたとえばKUBOTA社製、KUBOTA 7930を用いて行なうことができる。分離に使用するローターの温度は通常0℃~100℃、好ましくは0℃~50℃で、ローター回転数は1000~30000rpm、分離時間は5分から24時間が好ましい。24時間以上回転させても、微粒子の収率はほとんど向上しない。

得られたセオライト微粒子は通常、水または有機溶媒に再分散された後で、後述するシリカ前駆体と混合されるか、所望されれば再遠心しても良い。

再分散の際に、超音波洗浄器などを用いて分散を加速させることも可能である。

【0055】

次に成分(B)に由来するシリカ前駆体の製造法について説明する。

本発明のシリカ前駆体は、通常ケイ素原子上に少なくとも1個の一価の有機基を有するアルコキシランを含有し、水の存在下にて加水分解、縮合反応させて得られる。より具体的には、前述した、成分(A)を含む分散液と成分(B)、場合に応じて水、有機溶媒(C)、有機ポリマー(D)、触媒などのその他の添加物を混合して、加水分解および縮合反応の条件を設定する。

シリカ前駆体の中には、アルコキシランの加水分解物のシラノール基が縮合してSi-O-Si結合を形成したものが含まれるが、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、一部のシラノール基が縮合したもの、縮合の程度が異なっているものの混合物などを表す。すなわち、アルコキシランそのものおよび部分加水分解物、部分重縮合物から選ばれる少なくとも1種以上の化合物を部分的に含んでいても良い。

【0056】

水を添加する形態、添加方法および添加量およびシリカ前駆体を加水分解、縮合反応させる温度条件は前述のシリカセオライト微粒子を製造する場合と同様の条件を採用することができる。

シリカ前駆体を得るための反応温度については、通常0～150℃、好みしくは0～100℃、より好みしくは0～80℃で処理すればよい。0℃よりも低いと加水分解の進行が十分でないし、逆に150℃を超えると反応が急激に進行しすぎて、組成物全体がゲル化してしまう場合があり、好みしくない。

なお、シリカ前駆体を構成するアルコキシランは、水及び／又は有機溶媒等からなる混合物に反応前に全量添加してもよいし、一部ずつ段階的に添加してもよい。また、シリカ前駆体を調製する反応の前に、水または有機溶媒に分散しているシリカセオライト微粒子（分散液）を全量添加して良いし、一部ずつ段階的に添加しても良い。

【0057】

本発明の塗布組成物にはシリカセオライト微粒子とシリカ前駆体の混合物が含有されるが、シリカセオライト微粒子とシリカ前駆体とは別々に製造してから混合しても良いし、シリカ前駆体を製造しておいてから、そこにシリカセオライト微粒子製造用のアルコキシランを添加した後に所定時間反応させてからシリカセオライト微粒子を製造してもよい。その逆でも構わない。

また、シリカ前駆体とシリカセオライト微粒子とが本発明の塗布組成物中で化学結合していても差し支えない。

前述したようにシリカセオライト含有シリカ前駆体中のシリカセオライト微粒子の含有量を高く設定すると、得られた多孔性シリカ薄膜のヤングモジュラスを損なうことなく、従来の欠点であった吸水性が著しく改善され、比誘電率が低くかつ安定する。

【0058】

さらに本発明ではシリカ前駆体を調製する場合に、アルコキシランの加水分解や縮合反応を加速する酸及び／又は上記の塩基に加え、以下の塩基を添加してもよい。また、シリカセオライトとシリカ前駆体を調製後の塗布溶液中にこれらの化合物を添加しても良い。本発明で用いることができる酸の具体例としては、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、フッ酸、トリポリリン酸、ホスフォン酸、ホスフィン酸などの無機酸を挙げることができる。有機酸としては、例えば、酢酸、アロビオン酸、ブタン酸、ベンタン酸、ヘキサン酸、ヘptaノン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、シキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、P-アミノ安息香酸、P-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、キ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フルマル酸、クエン酸、酒石酸、コハク酸、イソニコチン酸などを挙げることができる。

【0059】

また、本発明の塗布溶液を基板上に塗布した後で酸として機能するような化合物も含まれる。具体的には芳香族スルホン酸エステルやカルボン酸エステルのような、加熱または光により分解して酸を発生する化合物が挙げられる。

塩基の具体例としては、本発明で使用することのできる塩基性化合物としては、例えば、ヒリジン、ヒロール、ヒペラジン、ヒロリジン、ヒペリジン、ヒコリン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザビシクロオクラン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラアロヒルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラブチルアンモニウムハイドロオキサイド、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、アロヒルアミン、アチルアミン、N,N-ジメチルアミン、N,N-ジエチルアミン、N,N-ジアロヒルアミン、N,N-ジブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリアロヒルアミン、トリブチルアミンなどを挙げることができる。

【0060】

これらの酸および塩基の添加量は出発原料として仕込まれる一般式(1)および(2)のアルコキ基1モルに対し1モル以下、好ましくは0.1モル以下が適当である。1モルより多いと沈殿物が生成し、均質な多孔質のケイ素酸化物からなる塗膜が得られ難くなる場合がある。

酸および塩基は単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

本発明で用いられる塗布組成物の原料であるアルコキシシラン、有機溶媒やシリカセオライト結晶化調整剤などを精製する方法として、化合物が液体の場合には蒸留や陽性または陰性のイオン交換樹脂などで精製することが好ましい。化合物が固体の場合には、いったん溶媒などに溶解した後でイオン交換樹脂などにより、不純物金属を除去する方法が用いられる。イオン交換樹脂で精製する場合、溶液の中に直接交換樹脂を加えて金属を除去してもよいし、あらかじめカラムに充填しておいた交換樹脂中に溶液を流す方法でもよい。

【0061】

本発明における塗布組成物の全固体分濃度は、前述したように2~30重量%が好ましいが、使用目的に応じて適宜調整される。塗布組成物の全固体分濃度が2~30重量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。なお、この全固体分濃度の調整は、必要であれば、濃縮または上記の有機溶媒による希釀によって行われる。なお、全固体分濃度は既知量の塗布組成物に対するアルコキシシランの全量が加水分解および縮合反応して得られるシロキサン化合物の重量%として求められる。

ここで、アルコキシシランの仕込み全量が加水分解および縮合反応したと仮定して得られるシロキサンとは一般式(1)、(2)の SiOR^2 基、 SiOR^4 基または SiOR^5 基が100%加水分解されて SiOH になり、さらに100%縮合してシロキサン構造になったものとを言う。

本発明で有機ポリマーを添加する場合、そのタイミングについては上記した塗布組成物の製造工程のいずれの段階で添加してもかまわない。予め所定の組成の一部の溶媒に有機ポリマーを溶かしておいてその後に組成物中に添加、混合してもよい。

【0062】

次に本発明は、シリカ結晶化度が0.2以上0.8以下であり、膜中のSi元素の総モル数($\times 5$)に対する1価の有機基の総モル数($\times 6$)の比、 $\times 6 / \times 5$ が0.01以上1以下であることを特徴とする層間絶縁用の多孔性シリカセオライト薄膜である。

本発明のシリカセオライト薄膜は結晶性のシリカセオライト成分とアモルファス構造を有するアモルファシリカ構造とから成るが、本発明で主張するような高い機械的強度や十分なCMP耐性を有するためには、以下で定義するシリカセオライト成分に起因するシリカ結晶化度が一定の範囲にあることが必要である。

ここでシリカ結晶化度は、薄膜中のシリカ基材中のセオライト結晶の相対量としてIR分光分析(透過型が望ましい)により、以下の方法で求めることができる。

【0063】

本発明のシリカセオライト薄膜に含まれるアモルファシリカ成分は $440\text{cm}^{-1} \sim 480\text{cm}^{-1}$ 付近に吸収を示すのに対し、 $550\text{cm}^{-1} \sim 650\text{cm}^{-1}$ 付近にシリカセオライトの結晶構造に由来するピークが発現するので、本発明ではこれら2つのピーク面積比、すなわち $440\text{cm}^{-1} \sim 480\text{cm}^{-1}$ 付近のピーク面積(S1)に対する $550\text{cm}^{-1} \sim 650\text{cm}^{-1}$ 付近のピークの面積(S2)の比、 $S2 / S1$ をもって本発明の塗布組成物のシリカ結晶化度と定義する。この方法は、シリカセオライトの結晶性をIR分光分析により測定する方法としてJ. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982. 1413に開示されている。

【0064】

以上によって定義されるシリカ結晶化度は0.2~0.8が好ましく、より好ましくは0.3~0.75である。0.2未満であると、本発明の塗布組成物より製造された膜の機械強度が十分でないし、0.8を超えるとシリカセオライト微粒子の粒子径分布が大きくなりすぎて、得られた薄膜の表面平滑性が損なわれてしまう。

以上のように本発明のシリカセオライト膜は一定量のシリカセオライト成分を含むが、このことは該シリカセオライト膜が多孔質膜であることも意味する。何故ならば、本発明のシリカセオライト成分は、MFI構造と呼ばれる結晶構造を有するが、該結晶構造は0.55nmの孔を含む多孔構造を有しているからである。本発明では、シリカセオライト成分が指定の含量含まれ、かつ、もう一方の成分であるアモルファスシリカ成分が多孔質構造に制御された薄膜も含まれる。

【0065】

さらに本発明のシリカセオライト薄膜は、膜中のSi元素の総モル数($\times 5$)に対する1価の有機基の総モル数($\times 6$)の比、 $\times 6 / \times 5$ が0.01以上1以下であることが必要である。ここでいう有機基はアルキル基(メチル基、エチル基、ヘキシル基等)やその一部が他の置換基で置きかえられた置換アルキル基(例えばフッ素原子や他の八面ケン原子、他のヘテロ原子を有する置換アルキル基)を意味するが、その導入によって薄膜の疎水性が向上する置換基であればどのような基であっても構わない。このような置換基が薄膜中に一定量、すなわち上記 $\times 6 / \times 5$ の値として0.01以上1以下、より好ましくは0.03以上0.6以下であると絶縁性が高く、品質安定性にも優れた本発明の多孔性シリカセオライト膜を提供することができる。 $\times 6 / \times 5$ が0.01より小さいと膜の疎水性が十分でないため、吸湿等に伴う絶縁性の低下を発生してしまい、また、 $\times 6 / \times 5$ が1を超えるとアモルファスシリカ成分の構造が十分に発達せず膜の強度が十分に高くならないので共に好ましくない。 $\times 6 / \times 5$ の評価は薄膜を削ぎ落とすことにより物理的に回収した粉末に対して、元素分析法によるC/Si重量比の評価値から算出する。

また、本発明では、該有機基はシリカセオライト薄膜中でシリカ原子と共有結合により結合していることが特に好ましいが、そうでないものも含まれる。

次に、本発明の層間絶縁用の多孔性シリカセオライト薄膜は、前述した層間絶縁膜製造用塗布組成物を基板上に塗布した後に、乾燥および熱処理により塗布液を固化させることにより得ることができる。

【0066】

以下、本発明の塗布組成物を用いて多孔性シリカセオライト薄膜を得る方法について詳細に説明する。

本発明において、薄膜の形成は基板上に本発明の塗布組成物を塗布することによって行う。塗布方法としては流延、浸漬、スピンドル等の周知の方法で行うことができるが、半導体素子の多層配線構造用絶縁層の製造に用いるにはスピンドルが好適である。薄膜の厚さは塗布組成物の粘度や回転速度を変えることによって0.1μm～10μmの範囲で制御できる。10μmより厚いとクラックが発生する場合がある。半導体素子の多層配線構造用の絶縁層としては、通常0.1μm～5μmの範囲で用いられる。

【0067】

基板としてはシリコン、ケルマニウム等の半導体基板、ガリウム-ヒ素、インジウム-アントモン等の化合物半導体基板等を用いこどもできるし、これらに他の物質の薄膜を形成したうえで用いることも可能である。この場合、薄膜としては、アルミニウム、チタン、クロム、ニッケル、銅、銀、タンタル、タングステン、オスミウム、白金、金などの金属の他に、二酸化ケイ素、フッ素化ガラス、リンガラス、ホウ素-リンガラス、ホウケイ酸ガラス、多結晶シリコン、アルミナ、チタニア、ジルコニア、窒化シリコン、窒化チタン、窒化タンタル、窒化ホウ素、水素化シルセスキオキサン等の無機化合物、メチルシルセスキオキサン、アモルファスカーボン、フッ素化アモルファスカーボン、ポリイミド、その他任意のプロックコポリマーからなる薄膜を用いることができる。

【0068】

塗布組成物を塗膜にした後、引き続き行うシリカセオライト含有シリカ前駆体を硬化させ多孔性シリカセオライト薄膜を成膜する温度は、特に限定されないが、通常は300～450℃、好ましくは300～400℃で行う。300℃よりも低いと硬化反応が十分でなく、強度の低いまたは吸湿性の薄膜となるため好ましくない。さらに有機ポリマーを用いた場合には未分解物が残存するので好ましくない。逆に450℃よりも高い温度で処理す

10

20

30

40

50

ることは半導体製造プロセスで用いるのは極めて困難である。なお、硬化状態とは塗膜を室温下にて1時間放置前後で、実質上膜厚みの変化のない状態を言う。

【0069】

硬化反応に要する時間は熱処理温度、触媒添加量や溶媒種および量によっても異なるが、通常数分間から10時間の範囲である。好ましくは10分～6時間、より好ましくは1時間～4時間である。

この操作により、塗布組成物中のシリカセオライト微粒子とシリカセオライト微粒子同士の結合、シリカセオライト微粒子とシリカ前駆体との結合およびシリカ前駆体同士が結合する、いわゆる硬化反応が十分に進行し多孔性シリカセオライト薄膜が形成される。孔径は、主にセオライト微粒子中に存在する1nm以下の微細孔と、セオライト微粒子同士の結合により形成される粒子間隙に起因する数nmの孔とからなる。これにより、薄膜の密度が下がり、低誘電率化が可能になる。

【0070】

この過程によシリカセオライト微粒子とシリカ前駆体とが結合して塗膜が形成されるが、加熱は窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性雰囲気下で行うのが好ましい。空気または酸素ガスを混入させたりといった酸化性雰囲気下で行うことも可能であるが、この場合には該酸化性ガスの濃度を、珪素原子に結合した有機基が分解しないような低濃度に制御することが好ましい。また雰囲気中にアンモニア、水素などを存在させ、シリカ中に残存しているシラノール基を失活させることによって多孔性シリカセオライト薄膜の吸湿性を低減させ、誘電率の上昇を抑制することもできる。

本発明において加熱は、半導体素子製造プロセス中で通常使用される枚葉型織型炉あるいはホットフレート型の焼成システムを使用することができる。もちろん、本発明の製造工程を満足すれば、これらに限定されるものではない。

【0071】

以上、本発明のシリカセオライト含有の多孔性シリカセオライト薄膜を用いることにより、機械強度が高く、かつ誘電率が充分に低いLSI用の多層配線用絶縁膜が成膜できる。本発明の多孔性シリカ薄膜の比誘電率は、通常2.8～1.8、好ましくは2.4～2.0、さらには2.8～2.0である。また、本発明の多孔性薄膜中には、BJH法による細孔分布測定において、4nm以上の空孔は実質上認められず、層間絶縁膜として好適である。通常10nm以上の孔は存在しない。

本発明により得られる多孔性シリカ薄膜は、薄膜以外のパルク状の多孔性シリカ体、たとえば反射防止膜や光導波路のような光学的膜や触媒担体はじめ断熱材、吸収剤、カラム充填材、ケーキング防止剤、増粘剤、顔料、不透明化剤、セラミック、防煙剤、研磨剤、インクジェット印刷用メディア、歯磨剤などとして使用することも可能である。

【0072】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施例および比較例をもって具体的に説明するが、本発明の範囲はこれら実施例などにより何ら限定されるものではない。

多孔性シリカ薄膜製造用の塗布組成物および薄膜の評価は下記の方法により行った。

(1) シリカ結晶化度

結晶化度はFT-IRによって測定した。まず、塗布組成物を乾燥し、空气中400℃で1時間焼成した。得られた粉末を1mgを100mgのKBrと混合し錠剤にした後で、Perkin Elmer FT-IR (モデル8200) を用いて、FT-IRスペクトルを測定した。440cm⁻¹から480cm⁻¹付近のピーク面積(S1)に対する550cm⁻¹～650cm⁻¹付近のピークの面積(S2)の比(S2/S1)として、シリカ結晶化度を算出した。

【0073】

(2) 比誘電率およびブレークダウン電圧

比誘電率およびリーク電流をブレークダウン電圧として、ソリッドステートメジャーメント社製SSM495型自動水銀CV測定装置を用いて測定した。

10

20

30

40

50

(3) 膜厚測定

理学電機製 RINT 2500 を用いて測定した。測定条件は、発散スリット: 1/6°、散乱スリット: 1/6°、受光スリット: 0.15 mm で検出器 (シンチレーションカウンタ) の前にグラファイトモノクロメータをセットした。管電圧と管電流は、それぞれ 40 kV と 50 mA で測定したが、必要に応じて変えることができる。また、ゴニオメータの走査法は 2θ/θ 走査法で、走査ステップは 0.02° とした。

【0074】

(4) ヤングモジュラス

MTS Systems Corporation 社製ナノインテンサー DCM で測定した。測定方法は、バーコピッヂ型のダイヤモンド製圧子を試料に押し込み、一定荷重に達するまで負荷したのちそれを除き、変位をモニターすることにより荷重一変位曲線を求めた。表面はコンタクトスティフネスが 200 N/m になる条件で認識した。硬度の算出は、以下の式による。

$$H = P / A$$

ここで、P は印加した荷重であり、接触面積 A は接触深さ h_c の関数で次式により、実験的に求めた。

$$A = 24.56 h_c^2$$

この接触深さは圧子の変位 h と次の関係にある。

$$h_c = h - \varepsilon P / 8$$

ここで ε は 0.75、8 は除荷曲線の初期勾配である。

ヤングモジュラスの算出はスネドンの式によって求めた。

$$E_t = (\pi \cdot S) / 2\pi A$$

ここで、複合弾性率 E_t は次式で表される。

$$E_t = [(1 - \nu S^2) / E_S + (1 - \nu_i^2) / E_i]^{-1}$$

ここで、 ν はボアソン比、添字 S はサンプル、 i は圧子を表す。本発明では $\nu_i = 0.07$ 、 $E_i = 1141 \text{ GPa}$ 、また本材料のボアソン比は未知であるが $\nu_S = 0.18$ としてサンプルのヤングモジュラス E_S を算出した。

【0075】

【実施例 1】

テトラエトキシシラン 32.0 g、水 32.0 g の混合物に、40% テトラ (n-プロピル) アンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 水溶液 25.6 g を加え、室温で 1 日 30 した後に 70°C で 4 日間 し反応させてシリカセオライトのサスペンションを得た。その後に以下の遠心分離の条件によりシリカセオライト粒子を得られたシリカセオライトサスペンションから分離した。

KUBOTA 社製 KUBOTA 7980 を用いてセオライト合成溶液からセオライト微粒子の分離を行なった。実験条件は、Nalge ne 社製の遠心分離チューブ (50 cc)、ローター温度: 15°C、回転数: 17000 rpm、遠心時間: 6 時間、加・減速度: 急をセットした。遠心分離で得られたセオライト微粒子を水で洗浄し再遠心をした。この操作を 3 回行った。最後にセオライト微粒子を超音波洗浄器を用いて必要な溶媒に再分散した。

水で洗浄された該シリカセオライト粒子を TPAOH 水溶液中に再分散した。この中に、メチルトリエトキシシラン 0.29 g を加え、70°C で 8 時間 し反応させた。得られたサスペンションを上述と同様の遠心分離機を使って、回転数 6000 rpm で 0.5 時間処理して沈降粒子を除去した後で、粒子径が 4.0 nm 以下で本発明の塗布組成物を得た。

該組成物の結晶化度は 0.60 であった。

【0076】

組成物中の ICP-MASS 法による金属含有量はすべて 0.1 ppm 以下であった。ただし、使用した原料は TPAOH を除いてすべて関東化学製の電子材料グレード品を使用した。また、TPAOH の精製は、Sachem 社製の E-1 グレード TPAOH 水溶液 1

00%中に、両性イオン交換樹脂（オルガノ社製、FG-290-HG）10%を添加して、室温で10分 した後で、交換樹脂をろ別するという操作を3回繰り返し、本発明で用いるTPAOH水溶液を得た。

この溶液を6インチシリコンウェハ上に3ml滴下し、2000rpmにて60秒間回転塗布した。その後空气中室温にて数時間乾燥し、窒素雰囲気下400°Cにて2時間加熱焼成して、膜厚が0.55μmの多孔性シリカ薄膜を得た。得られた薄膜の1MHzにおける比誘電率は2.2であり、ブレークダウン電圧は4MV/cm以上であった。ヤングモジュラスは10GPaであった。

【0077】

【比較例1】

実施例1において、得られたゼオライトサスペンションを分離せず、直接その中にメチルトリエトキシシラン2.8%を加えて70°Cで8時間反応させた。該組成物を実施例1と同様の操作により、膜厚が0.55μmの多孔性シリカゼオライト薄膜を得た。得られた薄膜の1MHzにおける比誘電率は2.2であり、ヤングモジュラスは10GPaであったが、非誘電率が不安定であり、層間絶縁膜としての性能は十分満足の行くものではなかった。

【0078】

【発明の効果】

本発明による多孔性シリカゼオライト薄膜は、比誘電率が十分に低く、ブレークダウン電圧が高く、かつヤングモジュラスが十分に高いので、LSI多層配線用基板や半導体素子の絶縁膜用として最適である。

【手続補正書】

【提出日】平成14年8月14日(2002.8.14)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0026】

5官能性のアルコキシシランとしては、1-(ジメトキシメチルシリル)-1-(トリメトキシシリル)メタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-1-(トリエトキシシリル)メタン、1-(ジ-*n*-アロボキシメチルシリル)-1-(トリ-*n*-アロボキシシリル)メタン、1-(ジ-*i*-アロボキシメチルシリル)-1-(トリ-*i*-アロボキシシリル)メタン、1-(ジ-*n*-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-*n*-ブトキシシリル)メタン、1-(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-sec-ブトキシシリル)メタン、1-(ジ-セチブトキシメチルシリル)-1-(トリ-セチブトキシシリル)メタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-2-(トリメトキシシリル)エタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-2-(トリエトキシシリル)エタン、1-(ジ-*n*-アロボキシメチルシリル)-2-(トリ-*n*-アロボキシシリル)エタン、1-(ジ-*i*-アロボキシメチルシリル)-2-(トリ-*i*-アロボキシシリル)エタン、1-(ジ-*n*-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-*n*-ブトキシシリル)エタン、1-(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-sec-ブトキシシリル)エタン、1-(ジ-セチブトキシメチルシリル)-2-(トリ-セチブトキシシリル)エタンなどが挙げられる。

フロントページの続き

(72)発明者 花畠 博之

静岡県富士市鉢島2番地の1 旭化成株式会社内

F ターム(参考) 5F033 RR21 RR25 RR29 SS21 XX24
5F058 AA10 AC03 AC10 AF02 AF04 AG01 AH02